

## INORGANIC POROUS COLUMN

**Publication number:** JP6265534

**Publication date:** 1994-09-22

**Inventor:** SOGA NAOHIRO (JP); NAKANISHI KAZUKI (JP)

**Applicant:** SOGA NAOHIRO (JP); NAKANISHI KAZUKI (JP)

**Classification:**

- **international:** G01N30/60; G01N30/00; (IPC1-7): G01N30/60

- **European:**

**Application number:** JP19930200392 19930719

**Priority number(s):** JP19930200392 19930719; JP19930023670 19930118

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP6265534

**PURPOSE:** To provide an inorganic porous column in which pressure loss is reduced while facilitating handling and the contact area with a sample fluid is increased per unit volume. **CONSTITUTION:** The inorganic porous column is substantially composed of glass or glass ceramic provided with a three-dimensional meshed continuous through hole having diameter of 500nm or above with pores having diameter in the range of 5-100nm being provided in the inner wall face of the through hole. Total volume of the pores is  $10m^3/t$  or less which occupies 20-90% of entire volume. The pores occupies 10% or more of the total volume of bubbles.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**Family list****10** family members for: **JP6265534**

Derived from 7 applications

[Back to JP626](#)**1 No title available****Inventor:****Applicant:****EC:****IPC:****Publication info: DE69407295D D1 - 1998-01-22****2 INORGANIC POROUS MATERIAL AND PROCESS FOR MAKING SAME****Inventor:** NAKANISHI KAZUKI (JP); SOGA**Applicant:** MERCK PATENT GMBH (DE)

NAOHIRO (JP)

**EC:** B01J20/291; B01J20/10B; (+1)**IPC:** **B01J20/10; B01J20/291; C03C11/00** (+8)**Publication info: DE69407295T T2 - 1998-06-25****3 INORGANIC POROUS MATERIAL AND PROCESS FOR MAKING SAME****Inventor:** NAKANISHI KAZUKI (JP); SOGA**Applicant:** MERCK PATENT GMBH (DE)

NAOHIRO (JP)

**EC:** B01J20/291; B01J20/10B; (+1)**IPC:** **B01J20/10; B01J20/291; C03C11/00** (+8)**Publication info: EP0710219 A1 - 1996-05-08****EP0710219 B1 - 1997-12-10****4 INORGANIC POROUS COLUMN****Inventor:** SOGA NAOHIRO (JP); NAKANISHI KAZUKI (JP)**Applicant:** SOGA NAOHIRO (JP); NAKANISHI KAZUKI (JP)**EC:****IPC:** **G01N30/60; G01N30/00; (IPC1-7): G01N30/60****Publication info: JP3317749B2 B2 - 2002-08-26****JP6265534 A - 1994-09-22****5 PRODUCTION OF INORGANIC POROUS BODY****Inventor:** SOGA NAOHIRO (JP); NAKANISHI KAZUKI (JP)**Applicant:** SOGA NAOHIRO (JP); NAKANISHI KAZUKI (JP)**EC:****IPC:** **C04B38/00; B01J20/281; B01J20/283** (+6)**Publication info: JP3397255B2 B2 - 2003-04-14****JP7041374 A - 1995-02-10****6 Inorganic porous material and process for making same****Inventor:** NAKANISHI KAZUKI (JP); SOGA NAOHIRO (JP)**Applicant:** MERCK PATENT GMBH (DE)**EC:** B01J20/291; B01J20/10B; (+1)**IPC:** **B01J20/10; B01J20/291; C03C11/00** (+6)**Publication info: US5624875 A - 1997-04-29****7 INORGANIC POROUS MATERIAL AND PROCESS FOR MAKING SAME****Inventor:** NAKANISHI KAZUKI (JP); SOGA NAOHIRO (JP)**Applicant:** MERCK PATENT GMBH (DE); NAKANISHI KAZUKI (JP); (+1)**EC:** B01J20/291; B01J20/10B; (+1)**IPC:** **B01J20/10; B01J20/291; C03C11/00** (+8)**Publication info: WO9503256 A1 - 1995-02-02**Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-265534

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 01 N 30/60

識別記号

庁内整理番号

A 8310-2J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-200392

(22)出願日 平成5年(1993)7月19日

(31)優先権主張番号 特願平5-23670

(32)優先日 平5(1993)1月18日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 593028850

曾我 直弘

兵庫県神戸市灘区篠原本町4丁目3-23

(71)出願人 593028861

中西 和樹

滋賀県大津市坂本3丁目13-24

(72)発明者 曾我 直弘

兵庫県神戸市灘区篠原本町4丁目3-23

(72)発明者 中西 和樹

滋賀県大津市坂本3丁目13-24

(74)代理人 弁理士 矢野 正行

(54)【発明の名称】 無機系多孔質カラム

(57)【要約】

【目的】圧力損失が小さく、取扱いが容易で、試料流体との単位体積当たりの接触面積の大きい無機系多孔質カラムを提供する。

【構成】実質的にガラス又はガラスセラミックスよりなり、孔径500nm以上で3次元網目状に連続した貫通孔と、この貫通孔の内壁面に形成された孔径5~100nmの細孔とを有し、細孔の全容積が1.0m<sup>3</sup>/t以下であって、全体に対して貫通孔の占める容積率が20~90%で、全気孔中の細孔の占める容積率が10%以上であることを特徴とする無機系多孔質カラム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にガラス又はガラスセラミックスによりなり、孔径500nm以上で3次元網目状に連続した貫通孔と、この貫通孔の内壁面に形成された孔径5～100nmの細孔とを有し、細孔の全容積が10m<sup>3</sup>/t以下であって、全体に対して貫通孔の占める容積率が20～90%で、全気孔中の細孔の占める容積率が10%以上であることを特徴とする無機系多孔質カラム。

【請求項2】 ガラス又はガラスセラミックスが、シリカSiO<sub>2</sub>を主成分とするものである請求項1の無機系多孔質カラム。 10

【請求項3】 単体でクロマトグラフィーに用いられる請求項1又は請求項2の無機系多孔質カラム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、無機系多孔質カラムに関する。この発明の無機系多孔質カラムは、グルコースイソメラーゼ等の酵素や白金、パラジウム等の触媒あるいは、オクタデシル基等の官能基が担持されて、液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー等のクロマトグラフィー用カラムに好適に利用され得る。また、注射器や血液注入カテーテルにも利用され得る。 20

## 【0002】

【従来の技術】 この種のクロマトグラフィー用カラムとしては、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体等の有機ポリマーによるものと、シリカゲル等の無機系充填剤を筒内に充填したものが知られている。

【0003】 有機系の材質で構成されたカラムは、低強度のために耐圧性が低い、溶媒により膨潤・収縮してしまう、加熱殺菌不可能である等の難点がある。従って、こうした難点がない無機系のもの、特にシリカゲルが、汎用されている。 30

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来の無機系充填剤であっても、その形状がピーズ状であるせいか、有機系カラムとは違った欠点を有することが判明した。

【0005】 すなわち、シリカゲル等の無機系充填剤を筒内に充填して構成されたカラムは、まず、流体の流れに対する抵抗が大きく、それ故に圧力損失が大きい。その結果、単位時間当たりの流量が少くなり、クロマトグラフィーとして用いるには分析に長時間を要する。同じく圧力損失が大きいので注射器等の器具に用いると、試料溶液の流速が極めて遅くなってしまう。 40

【0006】 また、充填状態によって流量が変化するので、カラムの製造ロット間で分析値が大きくばらつく。更に血液注入カテーテルや注射器に用いようとすると、ピーズがこぼれるおそれがある。

【0007】 そこで、本発明者等が研究したところ、充填型ではなく、一体型であって且つ気孔径及び気孔分布を適切に制御した無機系カラムは、従来の無機系充填型

カラムが有する欠点を生じないことを見いだした。

【0008】 この発明は、このような知見に基づいてなされたものである。その目的は、従来の無機系カラムが有する課題を解決し、圧力損失が小さく、取扱いの容易な無機系多孔質カラムを提供することにある。また、他の目的は、試料流体との単位体積当たりの接触面積の大きい無機系多孔質カラムを提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 その手段は、実質的にガラス又はガラスセラミックスによりなり、孔径500nm以上で3次元網目状に連続した貫通孔と、この貫通孔の内壁面に形成された孔径5～100nmの細孔とを有し、細孔の全容積が10m<sup>3</sup>/t以下であって、全体に対して貫通孔の占める容積率が20～90%望ましくは50～80%で、全気孔中の細孔の占める容積率が10%以上望ましくは50%以上であることを特徴とする無機系多孔質カラムにある。この手段において、望ましいのは、ガラス又はガラスセラミックスが、シリカSiO<sub>2</sub>を主成分とする場合である。

【0010】 本発明の無機系多孔質カラムは、例えば有機高分子の酸性溶液中において珪素アルコキシドを加水分解・重合して反応溶液のゲル化を行った後、生成した多孔質ゲル中の有機高分子を除去し、その後焼成することによって、製造され得る。

【0011】 多孔質ゲルの固化したものをアンモニア水溶液に浸漬する工程を、加水分解工程と焼成工程との間に加えると、細孔径及び細孔容積率を制御し易くなる。また、有機高分子に代えてホルムアミドと多価アルコールとの混合物を用いても良い。

【0012】 そして、本発明の無機系多孔質カラムは、貫通孔とその内壁面に形成された細孔の孔径、細孔の全容積、カラム全体に対する貫通孔の容積率、細孔と貫通孔との合計容積に対する細孔の容積率を重要な構成要素とする。カラムの立体構造は、反応系の組成及び温度やpH値、有機高分子の分子量、その他珪素アルコキシドの反応性に影響を及ぼす各種条件によって変わる。従って、立体構造の制御の方法を一律に述べることは困難であるが、前述した条件が同じであれば細孔径等がほぼ同じの目的物を再現性良く提供できる。

【0013】 中間物質として生成する多孔質ゲルからの有機高分子の除去は、乾燥前のゲルを洗浄することによってある程度なすことができるが、洗浄過程の後に有機高分子が分解あるいは燃焼する温度までゲルを十分長時間加熱してこれを完全に除去する方が有効である。

【0014】 本発明無機系多孔質カラムの製造に使用する有機高分子は、理論的には適当な濃度の水溶液となし得る水溶性有機高分子であって、且つ珪素アルコキシドの加水分解によって生成する、アルコールを含む反応系中に均一に溶解し得るものであれば良いが、具体的には高分子金属塩であるポリスチレンスルホン酸のナトリウ

ム塩またはカリウム塩、高分子酸であって解離してポリアニオンとなるポリアクリル酸、高分子塩基であって水溶液中でポリカチオンを生ずるポリアリルアミンおよびポリエチレンイミン、あるいは中性高分子であって主鎖にエーテル結合を持つポリエチレンオキシド、側鎖に環状アミドを有するポリビニルピロリドン等が好適である。

【0015】有機高分子に代えてホルムアミドと多価アルコールとの混合物を用いる場合の多価アルコールとしては、グリセリンが最適である。珪素アルコキシドとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、さらにこれらを適宜重合させて酸化物含量を上げた物等を挙げることができる。

【0016】尚、本発明無機系多孔質カラムは、その立体構造が上記の条件を充足していれば、後述の作用効果を発揮するものである。従って、その製造法は、限定されない。

#### 【0017】

【作用】試料溶液等の流体は、カラムの一端から入って三次元網目状に連続した貫通孔を通過し、他端から出る。通過途中、従来の充填型カラムにおけるビーズのような障害物がなく、しかも貫通孔の孔径が500nm以上であるから、流体が受けける抵抗は小さい。従って、圧力損失も小さい。

【0018】貫通孔の孔径が同じであるなら、カラム全体に対する貫通孔の容積率が高いほど、圧力損失が小さくなるので好ましいが、容積率が90%を超えると機械的強度が著しく損なわれてしまい、単体でクロマトグラフィー用などのカラムを構成することが困難となる。他方、容積率が20%に満たないとかえって充填型カラムよりも圧力損失が大きくなる。クロマトグラフィー用として好適な容積率の範囲は、50~80%である。

【0019】そして、貫通孔の内壁に細孔が形成されているので、比表面積が高い。従って、その細孔に、例えばオクタデシル基等の官能基を化学的修飾によって固定したり、グルコースイソメラーゼ等の酵素や白金、パラジウム等の触媒を担持させておくと、流体が通過する過程でこれらの分子と効率よく反応する。しかも官能基が細孔内に固定されているので、流体の流れが速くても官能基が流されることはない。

【0020】但し、全気孔中の細孔の占める容積率を10%以上を必要とする。10%よりも少ないと、貫通孔の前記容積率を90%まであげたとしても、官能基をほとんど固定することができないからである。他方、細孔の全容積が10m<sup>3</sup>/tを超えると機械的強度が著しく損なわれてしまい、単体でクロマトグラフィー用などのカラムを構成することが困難となる。クロマトグラフィー用として好適な細孔容積率及び全容積の範囲は、全気孔に対する容積率50%以上、細孔の全容積1m<sup>3</sup>/tである。

【0021】尚、カラム全体に対する貫通孔の容積率及び細孔の全容積が、上記好適な上限値より高くても、本発明の範囲であれば、外周を筒体で覆うなどして機械的に補強することによって、クロマトグラフィーに適用可能である。

#### 【0022】

##### 【実施例】

###### —実施例1—

10 まず高分子金属塩であるポリスチレンスルホン酸ナトリウム（アルドリッヂ製商品番号24305-1）を、1規定硝酸水溶液5.51gに溶解して20重量%溶液とした。これにメタノール5mlを加え、均一溶液とした後テトラメトキシシラン5mlを約1分間かけて滴下し、加水分解反応を行った。数分攪拌したのち得られた透明溶液を密閉容器に移し、40℃の恒温槽中に保持したところ約20時間後に固化した。

【0023】固化した試料をさらに数日熟成させ、0.1規定アンモニア水溶液中に室温において7日間、1日ごとに溶液を更新しながら浸漬し、60℃で乾燥したのち100℃/hの昇温速度で500℃まで加熱した。蒸留水で高分子金属塩の分解生成物を洗浄し、最後に800℃で2時間熱処理した。この後、試料を長さ150mm、内径4.6mmの寸法のカラム形状に機械加工した。これによって、多孔質シリカガラスよりなるカラムを得た。

【0024】得られた多孔質シリカガラスのカラム中には3μm程度の揃った貫通孔が三次元網目状にからみあつた構造で存在していることが、電子顕微鏡及び水銀圧入測定によって確かめられた。そして、その貫通孔の内壁に10nm程度の細孔が多数存在していることが、窒素吸着測定によって確かめられた。なお、60℃で乾燥した試料の気孔容積および気孔径は、熱処理を終えた多孔質シリカガラスのそれにほぼ一致していた。

###### 【0025】—実施例2—

まず高分子酸であるポリアクリル酸の2.5重量%水溶液（アルドリッヂ製商品番号19205-8；分子量9万）を、蒸留水で希釈して7.4%水溶液とした後濃硝酸を加えて1規定硝酸酸性とした。ポリアクリル酸0.4gと1規定硝酸5.51gとから成るこの溶液に、攪拌下でテトラエトキシシラン7mlを加えて加水分解反応を行った。数分後、得られた透明溶液を密閉容器に移し、60℃の恒温槽中に保持したところ、約2時間後に固化した。

【0026】固化した試料をさらに数時間熟成し、蒸留水とエタノールで数回洗浄を行い、0.1規定アンモニア水溶液中に室温において7日間、1日ごとに溶液を更新しながら浸漬した後、60℃で乾燥した。そして、長さ150mm、内径4.6mmの寸法のカラム形状に機械加工した。

【0027】乾燥した試料中には3μm程度の揃った貫

通孔が三次元網目状にからみあつた構造で存在していることが、電子顕微鏡及び水銀圧入測定によって確かめられた。そして、その貫通孔の内壁に10 nm程度の細孔が多数存在していることが、窒素吸着測定によって確かめられた。

【0028】上記反応溶液にエタノールを最大5 mlまで添加して固化させると、得られる多孔質体の貫通孔径は小さくなり、最小0.5 μm程度までこれを連続的に制御することができた。また用いる1規定硝酸水溶液の量を、最少3.3 gから最大11 gまで変化させて、生成する多孔質体の貫通孔径を最大約10 μmから最小約0.2 μmの範囲で制御することができた。さらに、ポリアクリル酸の濃度や、反応温度を変化させても同様に貫通孔径を制御することができた。

【0029】これらの乾燥した試料を100°C/hの昇温速度で800°Cまで加熱して、この温度に2時間保持したところ、乾燥試料とほぼ同じ構造を持った多孔質シリカガラスよりなるカラムが得られた。

#### 【0030】-実施例3-

まず、ホルムアミドとグリセリンのモル比3:2混合物を用意する。そして、テトラメトキシランとグリセリン中のホルムアミドと1規定硝酸(HNO<sub>3</sub>)水溶液とをモル比で、1:3:1.5の割合となるように混合、攪拌して均一化し、ゾルゲル反応液とした。この反応液10 mlを長さ200 mm、内径6 mmの寸法の円筒\*

\*形密閉容器に入れ、その容器を恒温槽に入れてゾルゲル反応液の温度を60°Cに2時間保持し、加水分解・縮重合を行い、固化させ、カラム形状の試料を得た。

【0031】この固化したカラム形状の試料を、1規定硝酸水溶液中に室温において1日間、続いて0.1規定アンモニア水溶液中に室温において7日間、1日ごとに溶液を更新しながら浸漬し、次いで60°Cで10時間乾燥させた後、100°C/時間の昇温速度で700°Cまで加熱して、700°Cで2時間熱処理した。これによって、多孔質シリカガラスよりなるカラムを得た。

【0032】得られた多孔質シリカガラスのカラム中に3 μm程度の揃った貫通孔が三次元網目状にからみあつた構造で存在していることが、電子顕微鏡及び水銀圧入測定によって確かめられた。そして、その貫通孔の内壁に8 nm程度の細孔が多数存在していることが、窒素吸着測定によって確かめられた。

【0033】-実験例1-  
この実験は、実施例1の多孔質カラムを製造するために用いた原料と同じ原料を用いて、テトラメトキシラン滴下量を表1に示すように種々変化させて多孔質カラムを製造し、カラムの微構造とその性能との関係を評価したものである。

#### 【0034】

【表1】

No.	テトラメトキシラン滴下量 ml	その他の添加剤	本発明範囲内外
1	3		外
2	4		内
3	5		内
4	6		内
5	10	メタノール 5 ml	外

性能評価は、流体をカラムに流したときの圧力損失の測定をもって行った。

【0035】すなわち、まず多孔質カラムを液体クロマ

トグラフィー装置に組み付け、一定流量を得るために必要な圧力を自動的に設定するポンプを用いて、カラムに試料溶液を流し、出口流量を1 ml/m lnとするため

に必要な入口圧力を求めた。出口側が大気に開放されているので、この入口圧力がそのまま圧力損失に相当するのである。試料溶液としては、ノルマルヘキサンとイソプロピルアルコールの9:1(体積比)混合物を用いた。

【0036】そして、同一製造条件のカラムをそれぞれ\*

\* 10本製造し、上記試料溶液を流して、その圧力損失の最大値及び最小値を記録した。測定結果をカラムの微構造とともに表2に記載した。

【0037】

【表2】

No.	貫通孔 径 $\mu\text{m}$	細孔径 $\text{nm}$	貫通孔 の容積 率 %	細孔の全 容積 $\text{m}^3/\text{t}$	細孔の 容積率 %	圧力損失 $\text{kg}/\text{cm}^2$	
						最大	最小
1	<0.1	6	1.5	0.3	4.0	>100	>100
2	1	9	5.0	0.5	5.2	1.2	8
3	3	10	6.0	0.55	5.7	3.0	2.5
4	5	11	7.0	0.60	6.8	1.5	1.0
5	<0.1	7	1.0	0.2	3.8	>100	>100

表2にみられるように、本発明範囲に属するカラムN o. 2~4は、圧力損失が小さく、しかもそのばらつきも小さいものであった。

【0038】これに対して、本発明範囲に属さないカラムN o. 1, 5は、貫通孔の容積率が20%より低いので、圧力損失が測定不可能であるほどに大きかった。

【0039】-実験例2-

この実験は、実施例2の多孔質カラムを製造するために用いた原料と同じ原料を用いて、テトラエトキシシラン滴下量を表3に示すように種々変化させて多孔質カラムを製造し、カラムの微構造とその性能との関係を評価したものである。

【0040】

【表3】

No.	テトラエトキシシリラン滴下量 ml	その他の添加剤	本発明範囲内外
6	4	エタノール 10 ml	外
7	6		内
8	7		内
9	8		内
10	10		外

性能評価は、実験例1と同じ要領で流体をカラムに流したときの圧力損失の測定をもって行った。測定結果をカラムの微構造とともに表4に記載した。

\*

\*【0041】

【表4】

No.	貫通孔 径 μm	細孔径 nm	貫通孔 の容積 率 %	細孔の全 容積 m <sup>3</sup> /t	細孔の 容積率 %	圧力損失 kg/cm <sup>2</sup> 最大	最小
6	<0.1	5	1.8	0.25	4.3	>100	>100
7	1.8	9.5	5.0	0.53	5.5	4.2	3.7
8	2.5	9.0	4.6	0.58	5.8	3.8	3.3
9	3.2	8.5	4.0	0.62	6.1	3.5	3.1
10	<0.1	5	2.0	0.20	4.5	>100	>100

表4にみられるように、本発明範囲に属するカラムNも小さいものであった。  
o. 7~9は、圧力損失が小さく、しかもそのばらつき 50 【0042】これに対して、本発明範囲に属さないカラム

ムNo. 6は、貫通孔の容積率が20%より低いので、圧力損失が測定不可能であるほどに大きかった。また、カラムNo. 10は、貫通孔の容積率がかろうじて本発明範囲内となっているものの、貫通孔径が小さすぎるので、圧力損失が測定不可能であるほどに大きかった。

## 【0043】-実験例3-

この実験は、実施例3の多孔質カラムを製造するために\*

\*用いた原料と同じ原料を用いて、原料の混合比及び反応温度を表5に示すように種々変化させて多孔質カラムを製造し、カラムの微構造とその性能との関係を評価したものである。

## 【0044】

## 【表5】

No.	混合モル比			本発明範囲内外
	テトラメチルシラン	アルミニド	水	
1 1	1	1	1. 5	外
1 2	1	2	1. 5	内
1 3	1	2. 5	1. 5	内
1 4	1	3	1. 5	内
1 5	1	4	2	外

性能評価は、実験例1と同じ要領で流体をカラムに流し 30 【0045】

たときの圧力損失の測定をもって行った。測定結果をカラムの微構造とともに表6に記載した。

No.	貫通孔 径	細孔径 $\mu\text{m}$	貫通孔 の容積 率 %	細孔の全 容積 $\text{m}^3/\text{t}$	細孔の 容積率 %	圧力損失 $\text{kg}/\text{cm}^2$	
	貫通孔 径	細孔径 $\mu\text{m}$	貫通孔 の容積 率 %	細孔の全 容積 $\text{m}^3/\text{t}$	細孔の 容積率 %	最大	最小
1 1	<0.1	4	40	0.31	42	>100	>100
1 2	0.3	9	62	0.52	35	21	17
1 3	3.2	9.5	68	0.60	37	2.4	2.0
1 4	8.5	11	72	0.67	37	1.2	1.0
1 5	<0.1	4.5	38	0.28	40	>100	>100

表6にみられるように、本発明範囲に属するカラムNo. 12~14は、圧力損失が小さく、しかもそのばらつきも小さいものであった。

【0046】これに対して、本発明範囲に属さないカラムNo. 11, 15は、貫通孔の容積率が本発明範囲内となっているものの、貫通孔径が小さすぎるので、圧力損失が測定不可能であるほどに大きかった。

#### 【0047】-比較実験1-

この実験は、実験例1~3と比較するために従来の充填型無機系カラムを用いてなされたものである。

【0048】すなわち、直徑10 $\mu\text{m}$ 、密度1.5g/cm<sup>3</sup>のシリカゲル製ビーズを長さ150mm、内径4.6mmの筒体に空隙率40%で充填し、これをカラムとしてクロマトグラフィーに組み付け、上記各実験例と同様に圧力損失及び流量の測定を行った。

【0049】その結果、圧力損失は、最大70kg/cm<sup>2</sup>、最小30kg/cm<sup>2</sup>と大きく、しかもカラムによってかなりの差が有った。

#### 【0050】-実験例4及び比較実験2-

この実験は、多孔質カラムに実際に官能基を固定して、その分析性能を評価するものである。まず、通常の移動相にニトロベンゼンとトルエンとの混合液を添加し、これを試料溶液とした。

【0051】実験例3で製造したカラムNo. 13にオクタデシル基を化学修飾させた後、液体クロマトグラフィー装置に組み付けた。そして、液体クロマトグラフ

ーに試料溶液を流した。その後、比較実験1で製造したカラムにもオクタデシル基を化学修飾させた後、液体クロマトグラフィー装置に組み付け、試料溶液を流した。

【0052】両カラムによって、ニトロベンゼンのピークとトルエンのピークとを同様に分離することができたが、カラムNo. 13を用いたときの圧力損失は、比較用カラムを用いたときの圧力損失の1/10以下であった。

#### 【0053】

【発明の効果】本発明無機質多孔質カラムは、以下のようない多大の効果を有する。

(1) カラム一体型なので、充填状態によって流量が変化するという問題がおこらず、ロット間のばらつきが小さい。

【0054】(2) 孔径及び容積率が適切に制御された貫通孔を有するので、圧力損失が小さい。従って、入口圧力が同じであれば、単位時間当たりの流量が多くなり、従来よりも短時間で分析することができる。しかも細孔に固定されたすべての官能基と流体とが反応するので、官能基の消費効率が高い。従って、短いカラムで分析可能となる。

【0055】(3) 血液注入カテーテルや注射器に用いるときの取扱いが容易である。

(4) 流体の流路の形状・サイズの均一性が高いので、分析物質の溶液-カラム内部表面間の分配が場所によつてばらつかない。